

PAT-NO: JP404342520A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04342520 A

TITLE: MILKY BATHING AGENT

PUBN-DATE: November 30, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NODA, ISAO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NIPPON UNICAR CO LTD

N/A

APPL-NO: JP03143998

APPL-DATE: May 20, 1991

INT-CL (IPC): A61K007/50

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a bathing agent having increased dispersibility of pigment, not precipitating, not clogging pipings, having no greasiness, providing a moist feeling and smooth feeling by blending an emulsified bathing agent containing inorganic pigment with a specific silicone compound.

CONSTITUTION: An emulsified bathing agent comprising 100 pts.wt. inorganic pigment, fine powder of titanium oxide, talc, kaolin, zeolite, hot spring deposit, ultramarine or calamine and 10-300 pts.wt. organic polysiloxane-polyoxyalkylene copolymer such as a copolymer shown by formula I ((a) is 50-2,000; (b) is 10-500; (c) is 2-6; (d) is 3-500; (e) is 0-500; R is H, CH<SB>3</SB>, C<SB>2</SB>H<SB>5</SB>, C<SB>3</SB>H<SB>7</SB>, OCH<SB>3</SB> or COC<SB>2</SB>H<SB>5</SB>) or formula II. Especially preferably, 100 pts.wt. distilled water is blended with 10-50 pts.wt. organic polysiloxane-polyoxyalkylene copolymer while stirring, sufficiently dissolved at 20-70°C, inorganic pigment is added to the solution little by little, stirred, dispersed enough, water is evaporated by a dryer and a solid component is ground.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-342520

(43) 公開日 平成4年(1992)11月30日

(51) Int.Cl.⁵
A 6 1 K 7/50

識別記号 庁内整理番号
9051-4C

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-143998

(22) 出願日 平成3年(1991)5月20日

(71) 出願人 000230331

日本ユニカー株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番1号

(72) 発明者 野田 功

神奈川県横須賀市桜ヶ丘2-9-11

(74) 代理人 弁理士 葛 経夫 (外2名)

(54) 【発明の名称】 乳濁状浴用剤

(57) 【要約】

【構成】無機顔料100重量部に対して水溶性有機ポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体を10~300重量部配合した乳濁状浴用剤。

【効果】本浴用剤を入れた浴用湯は、無機顔料が沈殿することなく乳濁状を長時間保ち、しかも浴用後の皮膚感も良好である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機顔料100重量部に対して有機ポリシロキサンーポリオキシアルキレン共重合体を10ないし300重量部含有することを特徴とする乳濁状浴用剤。

【請求項2】 無機顔料が有機ポリシロキサンーポリオキシアルキレン共重合体により表面処理されている請求項1記載の乳濁状浴用剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は無機顔料を含む乳濁状浴用剤に関する。さらに詳しくは、本発明は無機顔料が湯中に安定して分散する乳濁状浴用剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 わが国は火山噴火地帯に位置しているため各種成分の温泉があるが、それらの中でも乳濁状の硫黄泉が特に賞用されており、これを家庭でも簡単に再現できるように各種の乳濁状浴用剤が提案されている。

【0003】 乳濁状の硫黄泉の成分に類似させるために、酸化チタン、亜鉛華、湯の華、コロイダル硫黄、カオリン、タルク、滑石粉、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム等の無機顔料が浴用剤に配合されるが、これらの無機顔料は水に対する溶解性が低く、使用後ただちに浴槽の底に沈殿したり浴槽壁や配管壁に付着し、浴槽の洗浄を困難にしたり配管を詰まらせたりする弊害があり、これらの解決が望まれていた。

【0004】 これを解決するため、低分子量の界面活性剤（例えば脂肪酸塩（石鹼）、アルキル硫酸塩、アルキルアシル硫酸塩等のアニオン系界面活性剤、ポリオキシエチレン基を有するノンイオン系界面活性剤、アミノ酸系アニオン界面活性剤等）と水に不溶性の白色微粉末を混合したものが特開平1-149714号公報に開示されている。しかし、この場合には、比較的多量の界面活性剤が使用されているが（該公報の実施例1では二酸化チタンと等量のラウリル硫酸ナトリウムが使用されている）、浴用剤は長時間皮膚に触れるものであり問題があるばかりでなく界面活性剤を高濃度で使用するので泡立ち現象があり、それを抑制するための手段が必要となる（前記公報にはシリコン樹脂消泡剤を微量配合することが記載されている）。

【0005】 一方、水溶性高分子物質、例えばデキストリン、キサンチンガム、デンプン、グアーガム、カラギーナン、寒天、マンナン、ゼラチン、カゼイン、アルブミン、コラーゲン、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、可溶性デンプン、メチルデンプン、アルギン酸塩、アルギン酸プロピレングリコールエステル、ポリビニルアルコール、カルボキシビニルポリマー、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルメチルエーテル、ポリエチ

2

レンオキシド等で無機顔料を被覆した入浴剤が特開昭63-57516号公報に開示されているが、入浴後、皮膚に対するべたつき感があり、望ましくない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 上記のように無機顔料を含有する乳濁状浴用剤では、湯中への溶解性が悪く沈殿を起こすので、従来これを解決するために界面活性剤や水溶性高分子物質を配合していたが、皮膚に対する影響、泡立ち現象、皮膚に対するべたつき感などにおいて依然問題がある。本発明はこれらの問題を解決した乳濁状浴用剤の提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、無機顔料を含有する乳濁状浴用剤において、上記問題を解決し、かつ無機顔料の湯中での分散性を高めるため、数多くの化学物質について試験を行った結果、特定のシリコーン化合物を配合した場合のみ上記要件を満たすことを見出し、本発明を完成させた。

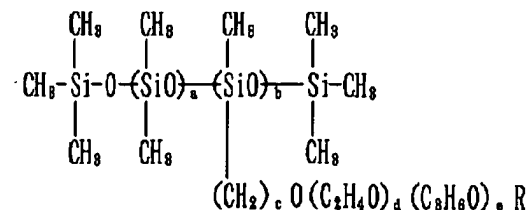
【0008】 すなわち、本発明は、無機顔料100重量部に対して有機ポリシロキサンーポリオキシアルキレン共重合体を10ないし300重量部含有することを特徴とする乳濁状浴用剤に関する。

【0009】 また、本発明の乳濁状浴用剤において、無機顔料が有機ポリシロキサンーポリオキシアルキレン共重合体により表面処理されていることが好ましい。

【0010】 本発明において無機顔料とは、酸化チタン、タルク、酸化亜鉛、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、ゼオライト、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸アルミニウム、ラウリン酸亜鉛、湯の華、コロイダル硫黄、黒色酸化鉄、黄色酸化鉄、赤色酸化鉄、群青、酸化クロム、カラミン等の微粉末であり、湯中に分散し、浴湯を乳濁状にするものである。

【0011】 本発明において、有機ポリシロキサンーポリオキシアルキレン共重合体とは、分子内にポリシロキサン部分とポリオキシアルキレン部分を少なくとも1つ有する共重合体を意味し、水溶性のものである。ポリシロキサン部分とポリオキシアルキレン部分は、分子内において、交互に繰り返して結合されていても、またポリシロキサン部分にペンダントとしてポリオキシアルキレン部分が結合されていてもよい。これらの具体的な例としては以下のもの（化1ないし化3）を挙げることができるが、これに限定されるものではない：

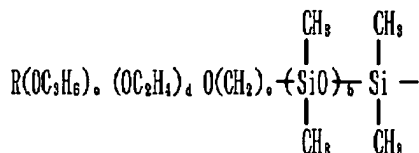
【化1】



3

(式中、aは50~2000、bは10~500、cは2~6、dは3~500、eは0~500を表し、そしてRは-H、-CH₃、-C₂H₅、-C₃H₇、-C₄H₉、および-COC₂H₅から選択される基を表す)、

【化2】



(式中、b、d、eおよびRは上記定義と同じ意味を表す)、

【化3】



(式中、a'は4以上の整数を表し、b'は4以上の整数を表し、c'は5以上の整数を表し、R'は一価の炭化水素基を表し、そしてR''は一価の炭化水素基を表す)で表される線状ポリシロキサン-ポリオキシアルキレンブロックを反復単位として有する高分子量非加水分解性ブロック共重合体。

【0012】本発明において、有機ポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体は無機顔料100重量部に対して10ないし300重量部用いられる。10重量部以下であると無機顔料の湯中への分散が不十分となり沈殿を生じ、望ましくなく、300重量部以上では分散性能が飽和点に達し経済的ではない。また、無機顔料100重量部に対して有機ポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体を50ないし250重量部用いるのが特に好ましい。

【0013】本発明において、無機顔料が有機ポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体により表面処理されていることが好ましいが、この表面処理は例えば、蒸留水100重量部に対して有機ポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体を10ないし50重量部添加して攪拌し、20ないし70℃で十分溶解させ、この溶液に無機顔料を少量ずつ、連続的または非連続的に相当量供給し、混合溶液を攪拌し、十分に分散させた後、蒸発乾燥器に入れ水分を蒸発させ、固形分を粉砕機で平均粒径0.1ないし10μmの粒径範囲内に粉砕することにより行われる。

【0014】本発明の乳濁状浴用剤において、無機顔料と有機ポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体との浴用剤全体に占める比率は、1ないし30重量%が適当である。

【0015】本発明の乳濁状浴用剤には上記必須成分の他に通常浴用剤として使用されている成分、例えば以下

4

に示すような無機塩、無機酸、有機酸類、その他の成分が配合される：

無機塩・無機酸の例：塩化ナトリウム、ヨウ化カリウム、塩化アンモニウム、硫酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、セスキ炭酸ナトリウム、硫酸アルミニウム、硫化カリウム、硫酸カリウム、ホウ酸、ホウ砂、無水ケイ酸、メタケイ酸、亜硫酸ナトリウム、リン酸、リン酸水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、ケイ酸ナトリウム、ポリリン酸ナトリウム、リン酸水素カルシウム、リン酸ナトリウム等

有機酸類の例：ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸等の直鎖脂肪酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、フマル酸、マレイン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等のジカルボン酸；グルタミン酸、アスパラギン酸等の酸性アミノ酸；グリコール酸、乳酸、ヒドロキシアクリル酸、α-オキシ酪酸、グリセリン酸、タルトロン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、サリチル酸、没食子酸、マンデル酸、トロバ酸、アスコルビン酸、グルコン酸等のオキシ酸；桂皮酸、安息香酸、フェニル酢酸、ニコチン酸、カイニン酸、ソルビン酸、ピロリドンカルボン酸、トリメリット酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸ならびにこれら有機酸の酸性塩その他の成分の例：香料、色素、ビタミン類、油分、生薬、タンパク質分解酵素、界面活性剤、海藻エキス、植物エキス、およびアルギン酸ソーダ等。

【0016】本発明の乳濁状浴用剤は上記した通常の浴用剤成分に、有機ポリシロキサン-オキシアルキレン共重合体で被覆することにより表面処理された無機顔料粉末を配合し、混合機で均一に攪拌混合したものを、そのまま、または適宜所望の形状に成形した後、防湿袋に充填するのが望ましい。また、無機顔料を有機ポリシロキサン-オキシアルキレン共重合体で表面処理する代わりに、該共重合体と無機顔料を別の袋に詰め、共重合体を湯中に溶解させた後に無機顔料を加えるようにしてもよい。

【0017】

【実施例】次に実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではなく、本発明の技術的思想を体现するものは本発明の範囲内に包含される。なお、本実施例に示す化学式中Meはメチル基を表す。有機ポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体の製造

合成例1

ハイドロシリル基含有ジメチルポリシロキサン[Me₃SiO(SiMe₂O)₁₀₀(SiMeHO)₁₃SiMe₃]27gとトルエン330g、クロロ白金酸の形態にある白金20ppmを、機械的攪拌機、凝縮器、温度計および窒素送入口を備えた500mlの3つ口フラスコに入れ、この混合物に温度を80~100℃に維持

10

20

30

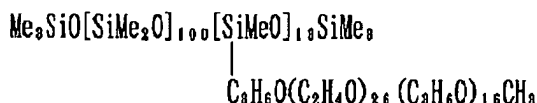
40

50

5

するような速度でアリルポリエーテル $[\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{H}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{26}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{16}\text{CH}_3)]_{94}$ gを徐々に添加した。この反応の終了はSiHに対するAgNO₃試薬が負になることで判定した。次いで、反応混合物をNaHCO₃で中和し、ろ過し、ロータリーエバポレータにより50℃/1mmHgで溶媒を除去した後、次式(化4)：

【化4】



で表される分子量35000の共重合体を120g得た。

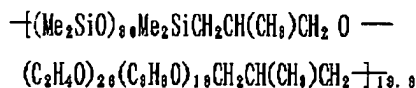
【0018】合成例2

ジヒドロポリジメチルシロキサン $[\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{SiMe}_2\text{O})_{200}\text{SiMe}_2\text{H}]_{97}$ g、アリルポリエーテル $[\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{35}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{21}\text{Me}]_{43}$ g、トルエン320gおよび白金20ppmを用い、合成例1と同様な操作を行い、次式： $\text{Me}(\text{OC}_3\text{H}_6)_{21}(\text{OC}_2\text{H}_4)_{35}\text{OC}_3\text{H}_6$ $(\text{SiMe}_2\text{O})_{201}\text{SiMe}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{35}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{21}\text{Me}$ で表される分子量21000の共重合体を133g得た。

【0019】合成例3

ジメタアリルポリエーテル $[\text{CH}_2 = \text{C}(\text{Me})\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{26}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{18}\text{CH}_2\text{C}(\text{Me}) = \text{CH}_2]_{70}$ gとジヒドロポリジメチルシロキサン $[\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{SiMe}_2\text{O})_{30}\text{SiMe}_2\text{H}]_{61}$ gと、トルエン350gおよび白金系付加触媒を白金に換算して20ppm用い、合成例1と同様な操作を行い、次式(化5)：

【化5】



で表される反復単位を有する分子量36000の共重合体を126g得た。

【0020】実施例1

蒸留水100重量部に合成例1で製造した有機ポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体を20重量部添加し、50℃で10分間攪拌し、均一な溶液を得た。この溶液に50重量部の酸化チタン粉末を攪拌しながら添加した。これを70℃の乾燥機に入れ、水分を蒸発させて乾燥した。乾燥物をボールミルで粉碎し、平均粒径0.1ないし10μmの範囲の粒径の有機ポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体被覆の酸化チタン粒(酸化チタン乳濁剤)を得た。これを利用して下記の組成：

炭酸水素ナトリウム 50重量%

6

硫酸ナトリウム 30重量%
塩化ナトリウム 10重量%
酸化チタン乳濁剤 9.0重量%
香料(ジャスミン系) 0.5重量%
ケイヒ粉末 0.5重量%

からなる乳濁状浴用剤を製造し、該浴用剤について以下の評価を行った。

評価

本浴用剤20gを40℃に設定した180リットルの湯水中に溶解したところ、乳濁色の浴用湯が得られた。酸化チタン粉末が沈殿することなく、良好な分散状態であり、24時間経過後も沈殿は認められなかった。浴用後、皮膚にしっとりした感じを与え、乾燥肌や荒れた肌に対し効果があり、皮膚を摩擦すると心地よいすべり感が感じられた。

【0021】実施例2

蒸留水100重量部に合成例2で製造した有機ポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体を20重量部添加し、30℃で30分間攪拌し、均一な溶液を得た。この溶液に30重量部の酸化マグネシウム粉末を攪拌しながら添加して均一な混合液とした。これを80℃の乾燥機に入れ、水分を蒸発させて乾燥した。乾燥物をボールミルで粉碎し、平均粒径0.1ないし5μmの範囲の粒径の有機ポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体被覆の酸化マグネシウム粒(酸化マグネシウム乳濁剤)を得た。これを利用して下記の組成：

炭酸水素ナトリウム 45重量%
フマル酸 40重量%
酸化マグネシウム乳濁剤 10重量%
色素(青色1号) 0.5重量%
香料(ラベンダー) 0.1重量%
ホウ砂 2.0重量%
硫酸ナトリウム 2.4重量%

からなる乳濁状浴用剤を製造し、該浴用剤について以下の評価を行った。

評価

本浴用剤50gを42℃に設定した200リットルの湯水中に溶解したところ、青みがかった乳濁状の浴用湯が得られた。酸化マグネシウム粉末が沈殿することなく、良好な分散状態であり、5時間経過後も沈殿は認められなかった。浴用後、皮膚はべとべとすることなく、しっとりした感じであり、皮膚を摩擦すると心地よいすべり感が感じられた。

【0022】実施例3

蒸留水100重量部に合成例3で製造した有機ポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体を50重量部添加し、40℃で20分間攪拌し、均一な溶液を得た。この溶液に黄色酸化鉄5重量部、赤色酸化鉄5重量部、黒色酸化鉄5重量部および酸化チタン20重量部からなる無機顔料粉末を攪拌しながら添加して均一な混合液とし

7

た。これを80℃の乾燥機に入れ、水分を蒸発させて乾燥した。乾燥物をボールミルで粉碎し、平均粒径0.1ないし3μmの範囲の粒径の有機ポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体被覆の無機顔料粒（無機顔料乳濁剤）を得た。これを利用して下記の組成：

塩化ナトリウム	20重量%
炭酸ナトリウム	10重量%
無機顔料乳濁剤	60重量%
香料（ゲラニオール）	1.0重量%
色素（赤色213号）	1.0重量%
フマル酸	8.0重量%

からなる暗赤褐色の乳濁状浴用剤を製造し、該浴用剤について以下の評価を行った。

評価

本浴用剤100gを43℃に設定した200リットルの湯水中に溶解したところ、血の池地獄状で発泡状態の浴用湯が得られた。いずれの無機顔料粉末も沈殿することなく、良好な分散状態であり、3時間経過後も沈殿は認

8

められなかった。浴用後、皮膚はべとべとすることなく、しっとりした感じであり、皮膚を摩擦すると心地よいすべり感が感じられた。

【0023】比較例

実施例1における合成例1の共重合体に代えて、デンプンを用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、評価を行ったが、分散性は良好だったものの、浴用後、皮膚にべとべとした感じが残った。

【0024】

- 10 【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明の乳濁状浴用剤は、水溶性の有機ポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体を配合したことにより、主成分である無機顔料の浴用湯中での分散性が高まり、沈殿したり浴槽壁や配管を詰まらせたりしないばかりでなく、浴用後の皮膚感がべとべとすることなく、しっとりし、かつ皮膚を摩擦したときすべり感を感じさせるものである。このように、本発明は従来のものとは異なる新しいタイプの浴用剤の提供を可能とした。